

12 of 17 DOCUMENTS

COPYRIGHT: 1992, JPO & Japio

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

04211321

August 3, 1992

POLYAMIDE-BASE MULTILAYERED CASING FOR PACKING

INVENTOR: STENGER KARL; KLENK LUDWIG; BEISSEL DIETER

APPL-NO: 03018482

FILED-DATE: January 18, 1991

PRIORITY: January 20, 1990 - 90 4001612, Germany (DE)

ASSIGNEE-AT-ISSUE: HOECHST AG

PUB-TYPE: August 3, 1992 - Un-examined patent application (A)

PUB-COUNTRY: Japan (JP)

IPC-MAIN-CL: A 22C013#0

IPC ADDL CL: B 29C055#12, B 32B027#34

ENGLISH-ABST:

PURPOSE: To obtain a polyamide-base multilayered casing having a barrier layer of partially arom. polyamide having low oxygen permeability and an outer layer of aliphatic polyamide, excellent in barrier characteristics and useful as a pasty product, etc.

CONSTITUTION: This polyamide-base multilayered casing has a barrier layer of partially arom. polyamide consisting, e.g. of terephthalic acid and hexamethylenediamine and/or copolyamide having low oxygen permeability and outer and inner layers of aliphatic polyamide such as polyamide 6, aliphatic copolyamide or a mixture of polymers of at least one of the two compds. The thickness of the barrier layer is preferably $\leq 50\%$ of the total-thickness that is preferably 40-50[μ m]. It is also preferable that the inner layer and/or the outer layer is formed with polybutylene terephthalate or PE.



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 40 01 612 A 1**

⑳ Aktenzeichen: P 40 01 612.9
㉑ Anmeldetag: 20. 1. 90
㉒ Offenlegungstag: 25. 7. 91

㉓ Int. Cl.⁵:
A22 C 13/00
B 65 D 85/72
B 65 D 65/00
B 32 B 1/08
B 32 B 27/34
// B32B 27/32,27/36,
27/28

DE 40 01 612 A 1

㉔ Anmelder:
Hoechst AG, 6230 Frankfurt, DE

㉕ Erfinder:
Stenger, Karl, 6220 Rüdeshheim, DE; Klenk, Ludwig,
6227 Oestrich, DE; Beissel, Dieter, 6200 Wiesbaden,
DE

㉖ Mehrschichtige Verpackungshülle auf Basis von Polyamid

㉗ Die biaxial streckorientierte mehrschichtige schlauchför-
mige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, insbesondere
künstliche Wursthülle, besteht aus einer Barrierschicht mit
verringertem Sauerstoffdurchlässigkeit, einer äußeren
Schicht und einer inneren Schicht. Die Barrierschicht
enthält ein teilaromatisches Polyamid und/oder Copolyamid,
die äußere und die innere Schicht ein aliphatisches Polyamid
oder Copolyamid oder eine Polymermischung aus wenig-
stens einer der beiden Verbindungen.

DE 40 01 612 A 1

Die Erfindung bezieht sich auf eine biaxial streckorientierte mehrschichtige schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, insbesondere künstliche Wursthülle, auf Basis von Polyamid.

Verpackungshüllen dieser Art sind bekannt. So enthält die mehrschichtige schlauchförmige künstliche Wursthülle der DE-A-27 24 252 eine Innenschicht aus einer Polymermischung von Polyamid 6 und Polyolefin zur Verbesserung ihrer Barriereigenschaften. Die bekannte Folie ist gegebenenfalls wenigstens in einer Richtung orientiert.

Es ist ferner Stand der Technik (EP-A-00 65 278), für eine biaxial streckorientierte mehrschichtige Folie mit hoher Schrumpffähigkeit, wie sie zur Herstellung von vakuumgeformten Behältern unter Hitzeeinwirkung erforderlich ist, eine Polyamidschicht vorzusehen, die aus einer Mischung von aliphatischem Polyamid bzw. Copolyamid und teilaromatischem Polyamid bzw. Copolyamid besteht. Das teilaromatische Polyamid besteht aus aliphatischen Diamin-Einheiten und aromatischen Dicarbonsäure-Einheiten und dient zur Erhöhung der Schrumpffähigkeit gegenüber einer Folie aus reinem aliphatischem Polyamid. Zur Verbesserung der Wasserdampfdurchlässigkeit ist die Polyamidschicht mit einer Schicht aus Polyolefinen verbunden. Polyolefinische Schichten sind allerdings für Wursthüllen weniger geeignet, da sie zum Abstellen der Hülle von der verpackten Wurstmasse führen. Außerdem ist ein hoher Schrumpf der Folie unter Hitzeeinwirkung bei Wursthüllen nicht erforderlich und meistens sogar unerwünscht.

Die EP-A-02 88 972 beschreibt eine bahnförmig extrudierte Mehrschichtfolie mit einer Gasbarrierschicht aus einem teilaromatischen Copolyamid aus aliphatischen und aromatischen Dicarbonsäure-Einheiten und aromatischen Diamin-Einheiten. Die vorzugsweise fünfschichtigen Folien besitzen Oberflächenschichten aus Polyolefinen, Polyester, Polycarbonat oder einem Copolyamid von PA 6 und PA 66. Die Folie ist zur Herstellung von Beuteln oder Behältern wie Flaschen oder Tassen vorgesehen. Das Copolyamid der Gasbarrierschicht soll gegenüber Copolyamiden aus rein aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten und aromatischen Diamin-Einheiten zu einer Folie mit geringerem Schrumpf bei Einwirkung von Hitze führen.

Aus der EP-A-03 05 959 ist ferner eine mehrschichtige Folie bekannt geworden, die z. B. in Form eines heißsiegelfähigen Beutels zum Verpacken von Fleisch und Geflügel vorgesehen ist. Sie weist eine Barrierschicht für Sauerstoff aus einem amorphen teilaromatischen Copolyamid auf, welches aus Einheiten von Hexamethylendiamin, Terephthalsäure und Isophthalsäure besteht. Weiterhin sind beidseitige Oberflächenschichten vorhanden, die heißsiegelfähig sind und eine Wasserdampfsperre bilden sollen, um den Austritt von Feuchtigkeit aus dem verpackten Gut in die Kernschicht aus Copolyamid zu verhindern. Als geeignete Oberflächenschichten sind Polyolefine genannt, die jedoch bei Wursthüllen von Nachteil sind, denn sie führen zu einer unzureichenden Haftung zwischen Wurstmasse und Wursthülleninnenwand.

Es ist deshalb Aufgabe der Erfindung, die bekannte mehrschichtige schlauchförmige Verpackungshülle auf Basis von Polyamid dahingehend zu verbessern, daß sie erhöhte Barriereigenschaften gegenüber Sauerstoff und auch gegenüber Wasserdampf zeigt, so daß eine

zusätzliche Polyolefinschicht nicht erforderlich ist. Die Hülle soll sich problemlos als künstliche Wursthülle, insbesondere für Brüh- und Kochwurst, einsetzen lassen. Würste mit dieser Umhüllung sollen selbst nach einer 6-wöchigen Lagerzeit keinen merklichen Feuchtigkeitsverlust zeigen, der sich in einer Abnahme des Füllkalibers und durch faltiges Aussehen bemerkbar macht, noch soll sich durch Abstellen der Hülle von der Wurstmasse zwischen Hüllenwand und Wurstmasse Gelee absetzen.

Diese Aufgabe wird gelöst durch die in Anspruch 1 angegebene Verpackungshülle. Die abhängigen Ansprüche geben zweckmäßige Weiterbildungen der Hülle an.

Die Verpackungshülle besteht aus wenigstens drei Schichten, nämlich der mittleren Barrierschicht und jeweils einer Schicht auf den beiden Oberflächen der Barrierschicht, welche die innere und die äußere Schicht der schlauchförmigen Hülle bilden. Die äußere und die innere Schicht bestehen aus dem gleichen oder aus verschiedenem Material. Die Verpackungshülle zeigt eine für Polyamidhüllen mit guten Barriereigenschaften vergleichsweise dünne Wandstärke. Sie liegt vorzugsweise bei maximal 60, insbesondere maximal 45 Mikrometer. Die Untergrenze für die Wandstärke liegt bei 30, insbesondere 40 Mikrometer. Das Schlauchkaliber wird dem Verwendungszweck entsprechend angepaßt. Bei Verwendung der Hülle für Koch- und Brühwürste beträgt das Schlauchkaliber im allgemeinen 30 bis 150, insbesondere 40 bis 135 mm.

Die Barrierschicht besteht im wesentlichen aus einem teilaromatischen Polyamid und/oder teilaromatischen Copolyamid. Das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid besteht aus aliphatischen und aromatischen Einheiten.

In einer ersten Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bilden die Diamineinheiten überwiegend oder ausschließlich die aromatischen Einheiten. Beispiele für diese Einheiten sind Xylylendiamin- und Phenylendiamin-Einheiten. Die Dicarbonsäure-Einheiten dieser Ausführungsform sind dagegen überwiegend oder ausschließlich aliphatisch und enthalten gewöhnlich 4 bis 10 C-Atome. Bevorzugte aliphatische Dicarbonsäure-Einheiten sind Sebazinsäure und Azelainsäure, insbesondere Adipinsäure.

In einer zweiten Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bilden die Diamineinheiten überwiegend oder ausschließlich die aliphatischen Einheiten, während die Dicarbonsäureeinheiten überwiegend oder vollständig aus Resten von aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Isophthalsäure und Terephthalsäure bestehen. Die aliphatischen Diamineinheiten bestehen gewöhnlich aus 4 bis 8 C-Atomen, vorzugsweise aus Caprolactam- und/oder Hexamethylendiamin-Einheiten. Das bevorzugte teilaromatische Copolyamid der zweiten Ausführungsform besteht aus Caprolactam- und/oder Hexamethylendiamin-Einheiten sowie Terephthalsäure- und/oder Isophthalsäureeinheiten. Die erste Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bzw. Copolyamids enthält gegebenenfalls bis zu 5 Mol-% aliphatische Diamin-Einheiten und bis zu 5 Mol-% aromatische Dicarbonsäure-Einheiten. Ebenso kann die zweite Ausführungsform des teilaromatischen Polyamids bzw. Copolyamids bis zu 5 Mol-% aromatische Diamin-Einheiten und bis zu 5 Mol-% aliphatische Dicarbonsäure-Einheiten enthalten.

Die Barrierschicht enthält gegebenenfalls noch weitere Polyamide. Insbesondere wenn das teilaromatische

Polyamid bzw. Copolyamid aus der genannten zweiten Ausführungsform besteht, liegt das teilaromatische Polyamid in Mischung mit einem gesättigten linearen aliphatischen Polyamid und/oder einem gesättigten linearen aliphatischen Copolyamid vor. Eine Hülle mit einer Barrierschicht aus dieser Polyamidmischung ist besonders gut biaxial verstreckbar. Dieses zusätzliche Polyamid in der Polymermischung der Barrierschicht besteht aus dem Reaktionsprodukt einer aliphatischen Dicarbonsäure mit aliphatischen primären Diaminen. Beispiele für geeignete Dicarbonsäuren sind Adipinsäure, Azelainsäure, Sebazinsäure und Dodecandicarbonsäure, geeignete Diamine sind Tetra-, Penta-, Hexa- und Octa-methyldiamin, besonders bevorzugt ist Hexamethyldiamin. Weiterhin kann das zusätzliche Polyamid der Polyamidmischung auch aus Einheiten von Omega-Aminocarbonsäuren mit 6 bis 12 C-Atomen oder deren Lactamen aufgebaut sein, beispielsweise von 11-Aminoundecansäure, Caprolactam oder Laurinlactam. Die Copolyamide in der Mischung mit dem teilaromatischen Polyamid bzw. Copolyamid enthalten verschiedene der genannten Einheiten des aliphatischen Polyamids. Ein bevorzugtes aliphatisches Copolyamid besteht aus Caprolactam-, Hexamethyldiamin- und Adipinsäureeinheiten. Besonders bevorzugt sind Polyamid 6, Polyamid 66 und Polyamid 6/66 als zusätzliche Komponente in der Barrierschicht. Der Anteil des zusätzlichen Polyamids in der Barrierschicht beträgt 30 bis 95, insbesondere 40 bis 60 Gew.-%, bezogen auf die Polymermischung.

Die äußere und die innere Schicht des Verpackungsschlauches besteht im wesentlichen aus einem gesättigten linearen aliphatischen Polyamid und/oder gesättigten linearen aliphatischen Copolyamid, wie es oben als zusätzliches Polyamid neben dem teilaromatischen Polyamid der Barrierschicht beschrieben wurde. Das aliphatische Polyamid besteht insbesondere aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 11 oder Polyamid 12, das aliphatische Copolyamid ist insbesondere aus Polyamid 6-Einheiten und/oder Polyamid 12-Einheiten aufgebaut und ist z. B. Copolyamid 6/66. In einer anderen Ausführungsform besteht wenigstens eine der beiden Schichten, vorzugsweise die äußere, aus einer Polymermischung, die eines oder mehrere der genannten Polyamide und/oder Copolyamide umfaßt. Die Polymermischung enthält gegebenenfalls als weitere Polymere Polyolefine, Ionomere oder Polyester.

Das Polyolefin ist ein Homo- oder Mischpolymeres von Ethylen, Propylen oder alpha-Olefinen mit 4–8 C-Atomen, vorzugsweise Polyethylen, insbesondere LDPE und LLDPE. Ionomere sind bekanntlich Polyolefine mit Carboxyl-Resten, d. h. Gruppen, die aus Säuren, Estern, Anhydriden und Salzen der Carbonsäuren bestehen. Das Polyolefin und das Ionomere sind gewöhnlich maximal mit 10 Gew.-% in der inneren bzw. äußeren Schicht vorhanden.

Der in der Polymermischung der äußeren bzw. inneren Schicht des Verpackungsschlauches vorhandene Polyester ist ein Kondensationsprodukt von Diolen und aromatischen Dicarbonsäuren, insbesondere Terephthalsäure und gegebenenfalls zusätzlich Isophthalsäure. In geringem Umfang kann der Polyester mit aliphatischen Dicarbonsäuren, wie z. B. Adipinsäure, modifiziert sein. Die Dirole sind insbesondere aliphatische Verbindungen der Formel $\text{HO}-(\text{CH}_2)_n-\text{OH}$ ($n=2-8$), wie Äthylenglykol, 1,4-Butylenglykol, 1,3-Propylenglykol oder Hexamethylenglykol, und alicyclische Verbindungen wie 1,4-Cyclohexandimethanol. Ganz besonders be-

vorzugt wird Polybutylenterephthalat in der Polymermischung verwendet. Der Anteil des Polyesters beträgt gewöhnlich 5 bis 25 Gew.-% bezogen auf die Polymermischung der äußeren bzw. inneren Schicht der Verpackungshülle.

In bevorzugter Ausführungsform zeigt die äußere Schicht der schlauchförmigen Verpackungshülle eine höhere Wasseraufnahmefähigkeit als die innere Schicht, so daß sie sich als Wursthülle vor dem Füllvorgang gut wässern läßt und die erforderliche Geschmeidigkeit zeigt. Die innere Schicht mit der verringerten Wasseraufnahmefähigkeit verstärkt dagegen die Barriereeigenschaft der mittleren Schicht. Besonders geeignet für die äußere Schicht ist somit Polyamid 6 und Polyamid 66, die auch in Mischung mit anderen wasseraufnahmefähigen Polymeren, auch mit Polyester vorliegen. Durch den Zusatz von Polyester wird die biaxiale Streckung des Schlauches erleichtert, d. h. die erforderliche Reckkraft wird überraschenderweise herabgesetzt. Für die Innenschicht werden dagegen Polyamide mit relativ langen Methylenketten, wie z. B. Polyamid 11 oder Polyamid 12 oder Copolyamide eingesetzt. Durch den Zusatz von Ionomeren in der Innenschicht zeigt die Hülle eine verbesserte Haftung zur Wurstmasse.

Die Schlauchfolie kann in den einzelnen Schichten noch weitere Zusätze enthalten, wie z. B. inerte Füllstoffe, Farbstoffe, Pigmente, Gleitmittel, Stabilisatoren und Hilfsmittel, die ein störungsfreies Herstellungsverfahren oder eine problemlose Weiterverarbeitung als Wursthülle gewährleisten.

Die Herstellung der Folie erfolgt zweckmäßigerweise durch Coextrusion der die einzelnen Schichten bildenden Polymeren durch eine ringförmige Düse. Die Folie wird anschließend in Längs- und Querrichtung bei 75 bis 95°C verstreckt. Vorzugsweise erfolgt die Verstreckung gleichzeitig in Querrichtung durch Luftdruck und in Längsrichtung durch Verwendung von Quetschwalzen mit unterschiedlicher Drehgeschwindigkeit. Anschließend wird gegebenenfalls thermofixiert, wobei gewöhnlich eine Temperatur von 120 bis 140°C erforderlich ist. Infolge der Thermofixierung zeigt die Folie bei Wärmeeinwirkung bis etwa 90°C nur einen relativ geringen Schrumpf von kleiner als 20%, insbesondere kleiner als 15% in Längs- und Querrichtung.

Patentansprüche

1. Biaxial streckorientierte mehrschichtige schlauchförmige Verpackungshülle für pastöses Füllgut, insbesondere künstliche Wursthülle, auf Basis von Polyamid, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer Barrierschicht mit verringerter Sauerstoffdurchlässigkeit, einer äußeren Schicht und einer inneren Schicht aufgebaut ist, daß die Barrierschicht ein teilaromatisches Polyamid und/oder Copolyamid umfaßt, und daß die äußere und die innere Schicht ein aliphatisches Polyamid, ein aliphatisches Copolyamid oder eine Polymermischung aus wenigstens einer der beiden Verbindungen umfaßt.
2. Verpackungshülle nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere und die innere Schicht aus dem gleichen oder verschiedenen Polyamiden bestehen.
3. Verpackungshülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid aus aliphatischen Diamineinheiten, insbesondere Caprolactam- und/

oder Hexamethylendiamin-Einheiten, und aromatischen Dicarbonsäureeinheiten, insbesondere Isophthalsäure- und/oder Terephthalsäureeinheiten, aufgebaut ist.

4. Verpackungshülle nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das teilaromatische Polyamid bzw. Copolyamid aus aromatischen Diamineinheiten, insbesondere Xylylendiamin- und/oder Phenylendiamin-Einheiten, und aliphatischen Dicarbonsäure-Einheiten, insbesondere Adipinsäure-Einheiten, aufgebaut ist.

5. Verpackungshülle nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Barrierschicht aus einer Polyamidmischung aus dem teilaromatischen Polyamid und einem linearen aliphatischen Polyamid besteht.

6. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Dicke der Barrierschicht maximal 50%, insbesondere maximal 40% der gesamten Wanddicke der Verpackungshülle beträgt.

7. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß ihre Wanddicke 30 bis 60, vorzugsweise 40 bis 50, insbesondere maximal 45 Mikrometer beträgt.

8. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß das Schlauchkaliber 30 bis 150, insbesondere 40 bis 135 mm beträgt.

9. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die äußere und/oder die innere Schicht aus Polyamid 6, Polyamid 66, Polyamid 11 oder Polyamid 12, aus einem aliphatischen Copolyamid mit Polyamid 6-, Polyamid 66- und/oder Polyamid 12-Einheiten oder einer Polymermischung mit wenigstens einem dieser Polyamide und Copolyamide aufgebaut ist.

10. Verpackungshülle nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymermischung der äußeren bzw. der inneren Hüllenschicht Polyester, insbesondere Polybutylenterephthalat, Polyolefin, insbesondere Polyethylen, oder Ionomere enthält.

11. Verpackungshülle nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß sie aus einer dreischichtig coextrudierten Schlauchfolie besteht, die im Verstreckungsverhältnis von 2,4 bis 2,8 in Längsrichtung und 2,8 bis 3,5 in Querrichtung verstreckt ist.

50

55

60

65